

In₂O₃針状結晶のモルフォロジーと双晶

藤井 光 廣*・岩 永 浩**

Morphology and Twin of In₂O₃ Needle Crystals

Mitsuhiro FUJII, Hiroshi IWANAGA

Abstract

In₂O₃ (Indium Oxide) needle crystals with cubic structures were grown by oxidation of In. Many crystals change their growth directions from $[1\bar{2}0]$ or $[1\bar{3}0]$ to $[100]$ and their cross sections change from V-character shapes to squares, i. e. the crystal is composed of a gable and a square pillar. The two crystals resulting from division of the ridge of the gable crystal are in twin relation. Two types of twin plane are confirmed.

1. はじめに

In₂O₃ (酸化インジウム) には立方晶系結晶と六方晶系結晶が存在する。格子定数は、立方晶の場合 $a = 10.118 \text{ \AA}$, 六方晶の場合 $a = 5.487 \text{ \AA}$, $c = 14.510 \text{ \AA}$ である[1]。結晶は無色または淡黄色であり、絶縁体にちかい半導体であるが、SnO₂などの不純物を添加すると、電気抵抗率は $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ まで下がることが知られている。蒸着膜は透明電極として用いられている。このほかサーミスター、セラミックセンサーなどの原料となる[2]。In₂O₃の単結晶についてはフラックス法[3]、化学輸送法[4]、水熱合成法[5]、気相法[6-8]などの成長方法による報告がすでになされている。

今回、我々が観察を行った In₂O₃結晶は、金属インジウム0.2gを低酸素分圧下、1150°Cで2時間酸化することにより得られた立方晶系の針状結晶である。これらの結晶の中には成長方向が途中で変化し、折れ曲がっているものが観察された。結晶の折れ曲がり前の断面は切妻屋根(本を開いて伏せたような形の屋根)状の双晶をなし、折れ曲がり後は四角形をなしている。折れ曲がりの角と屋根の開き角の違いにより、折れ曲がり結晶には3つのタイプが存在した。

2. In₂O₃結晶のモルフォロジー

折れ曲がりのある In₂O₃結晶の典型的な走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図1に示す。結晶は途中で折れ曲がっており、写真ではAが根元でCが成長端である。写真の根元部分には結晶を支持するためにコンパウンドを付けた状態になっている。折れ曲がった後の結晶(BC部分)の断面は正方形か長方形をなしている。つまり、四角柱をなしているが、このことはモルフォロジー的に結晶が立方晶であることを示唆している。図2に成長端の写真を示す。表面には2つの長方形ステップが観察される。折れ曲がる前の結晶(AB部分)は切り妻屋根状をなしている。切り妻屋根の片側の屋根に相当する結晶面と、BCの1つの柱面とは平行に連続している。したがって、切り妻屋根の他方の面に相当する結晶面とBCの柱面とは平行になっていない。

図3(a), (b)は折れ曲がり後の方向が異なっている2つの結晶の光学顕微鏡写真である。これらの写真より折れ曲がり前後の面の連続している様子が良くわかる。また、面上にはステップパターンが観察されるが、AB部分の面上には八角形の8辺のうちの4辺が現れている八角形状のステップパターンとなっている。写

*一般教育教室物理学研究室助教授

**長崎大学教養部物理学教室

1990年10月31日受付

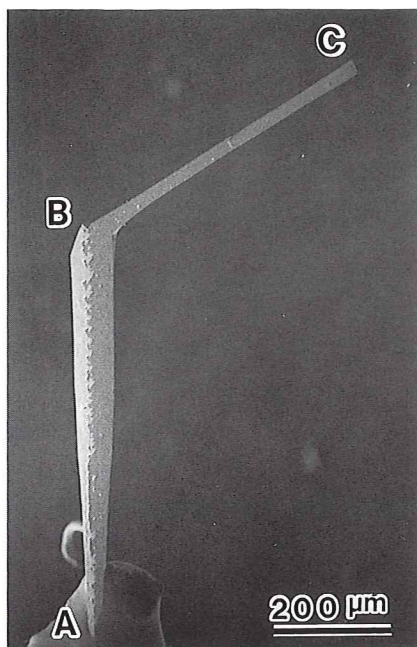


図1 In_2O_3 結晶のSEM写真。Aの方が根元でCの方が成長端であるが、途中Cのところで折れ曲がっている。

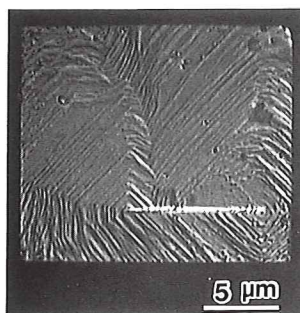


図2 折れ曲がり結晶成長端のパターン

真には見られないが、屋根の他方の面上にもこれと同じようなパターンが見られる。この八角形の辺は後述するように、(100)面と(110)面とに平行である。図2(b)に矢印で示したように、BC部分のステップのラインの方向は、AB部分の八角形の1辺と平行になっている。1つの結晶で左右両方向に折れ曲がっている結晶はこれまでのところ観察されていない。結晶が立方晶であり、左右両方向とも等価であることを考慮すると、1つの結晶で両方向に折れ曲がるのが可能であるが、1つの方向のみにしか成長が進んでいない。

図4は In_2O_3 結晶の光顕写真(ABC)とX線振動写真の回折スポット1個の拡大写真(右下)である。結晶のBC部分を垂直に立て、その軸の回りに振動させてX線写真を撮った結果、全部の回折スポットが右下

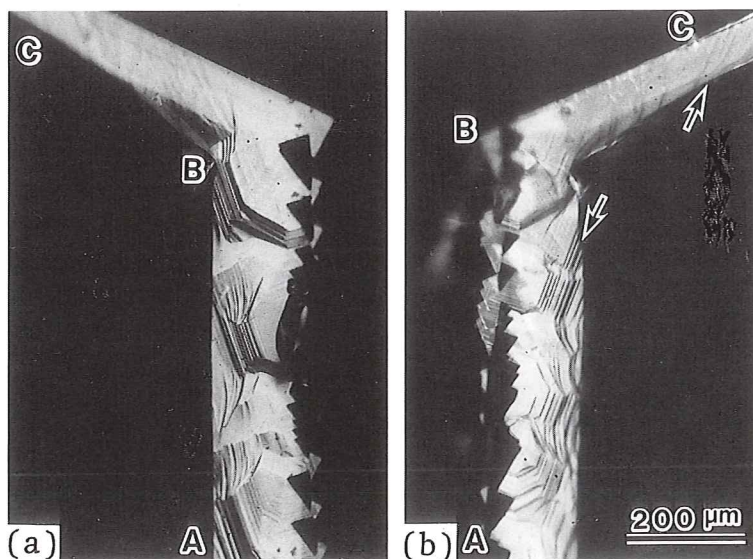


図3(a)(b) 折れ曲がり方向が異なる In_2O_3 結晶の光顕写真。(a)(b)は別の結晶であり、(a)は左方向へ、(b)は右方向へ折れ曲がっている。いずれの結晶表面上にもステップパターンが観察される。

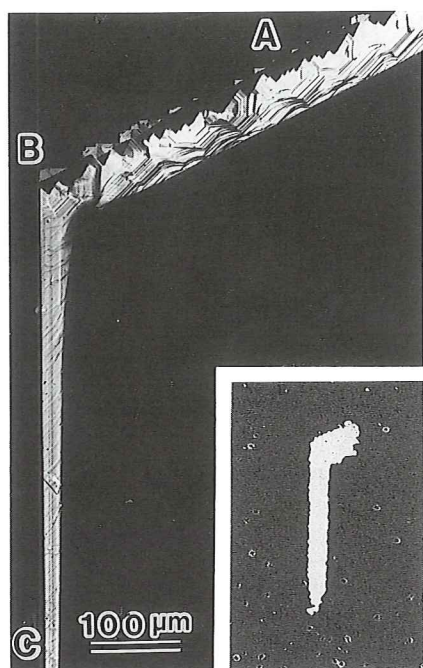


図4 In₂O₃結晶の光顕写真(A B C), および結晶をX線振動写真で撮った回折スポット1個の拡大写真(右下)。

の写真のように結晶と同じ形をなしていた。このことより結晶は折れ曲がっているが、結晶学的には連続した単結晶であることが分かる。ただし正確には、折れ曲がる前の切り妻屋根状部分については、屋根の両方の結晶が双晶の関係にあるので、そのうちの1つ(折れ曲がった後の面と連続している方)と折れ曲がった後の結晶とが単結晶となっている。X線振動写真よりBC部分の結晶格子の周期性の値を求めると、立方晶のIn₂O₃の格子定数 a ($=10.118\text{\AA}$)と同じ値となり、X線的にもこの結晶が立方晶であることが判明した。即ち、結晶のBC方向(振動方向)は $[100]$ 方向である。

図5(a), (b), (c)は結晶の屋根の部分を上から見たSEM写真である。SEM写真なので、面上のステップのコントラストは悪い。図5(a)において、屋根の棟(屋根の頂上の水平な稜線)にあたる部分には、互いに相手側の面の方にも、突き出た成長が見られる。この入り込みは交互に起り、三角錐状の突起のように現れている。即ち、相手方の面と拘わりなくそれぞれの突起部の面はすべて三つの (100) 面が発達している。突起部の成長がさらに進んだものが図5(b), (c)であるが、図5(b)は図5(a)と図5(c)の途中の状態であると考えら

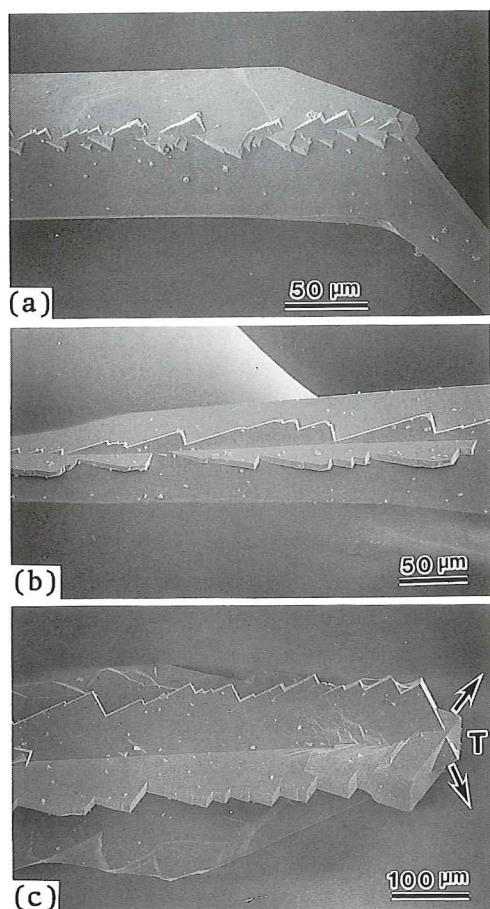
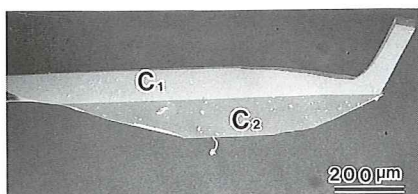


図5 屋根状のIn₂O₃結晶のSEM写真。(a) 屋根の棟にあたる部分の上下に三角形状の突起が見られる。(b) (a)の状態から成長が進んだもので、(a)で見られた三角形状の突起が上下それぞれ連続した面となっている。(c) (b)の状態からさらに成長が進んだ状態。Tは結晶の成長端である。

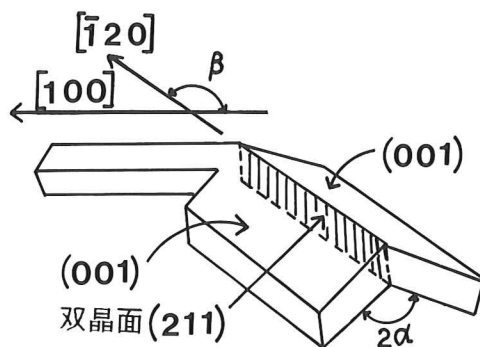
れる。即ち、突起部は図5の(a)→(b)→(c)の成長過程を経たものと考えられる。図5(c)は、折れ曲がりを生じていない屋根状だけの結晶である。Tが成長端であるが、折れ曲がりのある結晶は図中、2つの矢印のいずれか1つの方向に成長が行われることになる。図5(c)において、突起部のそれぞれの面は連続した1つの面を形成し、それぞれの面の端は階段状になっている。双方の面は、どちらか一方が優勢に成長した状態ではなく、おおよそ同じ大きさに成長している。同様なことは結晶の成長端Tの部分においても見られる。つまり、双方の結晶が成長端に現れている。

図6 屋根状In₂O₃結晶の裏側の面

屋根の裏側に相当する結晶面のSEM写真を図6に示す。写真のコントラストの異なる2つの(001)面C₁、C₂が屋根を形成し、C₁の方に折れ曲がりの成長が見られる。C₁およびC₂の面の側端はスムーズな状態となっており、図5の屋根の部分のように階段状とはなっていない。

3. In₂O₃結晶の双晶

結晶の折れ曲がりの角度には116°, 160°, 90°のものが観察された。また、屋根の開き角には、132°と145°が観察された。折れ曲がり角度と開き角度の違いによって、折れ曲がり結晶は3つのタイプに分類することができた。それらをまとめて表1に示す。折れ曲がり角と屋根の開き角は、タイプIにおいてそれぞれ116°, 132°, タイプIIはそれぞれ160°および145°, タイプIIIは90°および132°である。前述したように、屋根の部分は双晶結晶と考えられるが、下記(1), (2)式より計算で求めた双晶面および交線方向を3つのタイプについて表1に掲げている。双晶面は、開き角度が132°, 145°のそれぞれに対し(211)面, (311)面という低指数の面である。タイプIの場合の結晶面と方向を書き込んだ結晶の模式図を図7に示す(ただし、図が繁雑になるので屋根の棟の部分における突起部分は描いていない)。図中、屋根の2つの(001)面と、折れ曲がった後の成長方向[100]はタイプI, II, IIIとも同じ指数である。

図7 In₂O₃結晶の模式図。方向と面の指数はタイプIのものを書き込んでいる。

「面間角」および「交線方向」について

立方晶系においては、 $(h_1k_1l_1)$ と $(h_2k_2l_2)$ の2つの面の間の角(面間角) α は次の式から求められる。

$$\cos \alpha = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad (1)$$

表1に記した双晶面と(001)面とから、逆にこれら2つの面のなす角 α を(1)式を用いて求めてみると、表1の計算値の欄のような値になる。測定値と計算値とは良く一致している。

$(h_1k_1l_1)$ と $(h_2k_2l_2)$ の2つの面の交線方向(晶帯軸)[uvw]は次の関係によって与えられる。

$$\begin{aligned} u &= k_1l_2 - k_2l_1 \\ v &= l_1h_2 - l_2h_1 \\ w &= h_1k_2 - h_2k_1 \end{aligned} \quad (2)$$

(001)面と双晶面から(2)式を用いて求めた交線方向を表1に示す。

謝 辞

In₂O₃の結晶を提供していただいた、長崎大学工学部の江頭誠教授に深く感謝いたします。

表1 In₂O₃結晶の折れ曲がり角度 β 、屋根の開き角度 2α および開き角度より求めた双晶面と交線方向

| タイプ | 2α 測定値 | α | | β 測定値 | 双晶面 | 交線方向 |
|-----|------------------|----------|-------|----------------|-------|---------------|
| | | 測定値 | 計算値 | | | |
| I | 132° | 66.0° | 65.9° | 116° | (211) | $[\bar{1}20]$ |
| II | 145° | 72.5° | 72.5° | 160° | (311) | $[\bar{1}30]$ |
| III | 132° | 66.0° | 65.9° | 90° | (211) | $[102]$ |

参考文献

- [1] 「POWDER DIFFRACTION FILE」JCPDS, 6-416, 22-336.
- [2] 岩波「理化学辞典」第4版 P.492.
- [3] J. P. Remeika and E. G. Spencer, J. of Appl. Phys. 35 (1964) 2803.
- [4] J. H. W. Wit, J. Crystal Growth 12 (1972) 183.
- [5] R. Roy and M. W. Shafer, J. Phys. Chem. 58 (1954) 372.
- [6] R. L. Weiher, J. of Appl. Phys. 33 (1962) 2834.
- [7] S. Shimada and K. J. D. Mackenzie, J. Crystal Growth 55 (1981) 453.
- [8] S. Shimada, O. Sato, A. Tsunashima and K. Kodaira, J. Crystal Growth 80 (1987) 366.